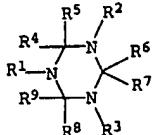


PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)



(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C07F 11/00, C07C 29/16, 2/32, B01J 31/18		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/58319 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Oktober 2000 (05.10.00)									
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/02660		(81) Bestimmungsstaaten: CN, JP, KR, SG, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).										
(22) Internationales Anmeldedatum: 25. März 2000 (25.03.00)		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>										
(30) Prioritätsdaten: <table><tr><td>09/277,823</td><td>29. März 1999 (29.03.99)</td><td>US</td></tr><tr><td>199 22 048.4</td><td>14. Mai 1999 (14.05.99)</td><td>DE</td></tr><tr><td>199 43 544.8</td><td>11. September 1999 (11.09.99)</td><td>DE</td></tr></table>		09/277,823	29. März 1999 (29.03.99)	US	199 22 048.4	14. Mai 1999 (14.05.99)	DE	199 43 544.8	11. September 1999 (11.09.99)	DE		
09/277,823	29. März 1999 (29.03.99)	US										
199 22 048.4	14. Mai 1999 (14.05.99)	DE										
199 43 544.8	11. September 1999 (11.09.99)	DE										
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).												
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): MAAS, Heiko [DE/DE]; Anton-Bruckner-Strasse 10, D-67105 Schifferstadt (DE). MIHAN, Shahram [IR/DE]; Rossinistrasse 12, D-67061 Ludwigshafen (DE). KÖHN, Randolph [DE/GB]; 254 Bloomfield Road, Bath BA2 2AZ (GB). SEIFERT, Guido [DE/DE]; Strasse des 17. Juni 135, D-10623 Berlin (DE). TROPSCH, Jürgen [DE/DE]; Im oberen Berg 81, D-67354 Römerberg (DE).												
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).												
(54) Titel: OLIGOMERISATION CATALYST												
(54) Bezeichnung: OLIGOMERISIERUNGSKATALYSATOR												
 (1)												
(57) Abstract - <p>The invention relates to an oligomerisation catalyst for olefins obtained from a) a chromium compound CrX_3 and the quantity which is at least equimolar in relation to the chromium compound CrX_3, a ligand L or a finished chromium complex CrX_3L, wherein the groups X independently of each other represent abstractable counter-ions and L represents a 1,3,5-triazacyclohexane of formula (I), wherein the groups R^1 to R^9 independently of each other represent: hydrogen, si-organic or optionally substituted c-organic groups containing 1 to 30 c-atoms, whereby two geminal or vicinal radicals R^1 to R^9 can also be bonded to a five or six-membered ring and b) at least one activating additive. The invention also relates to a method for producing oligomers of olefins by using these catalysts, to the oligomers obtained therefrom and to the oxo-alcohols obtained from said oligomers.</p>												
(57) Zusammenfassung <p>Oligomerisierungskatalysator für Olefine, erhältlich aus a) einer Chromverbindung CrX_3 und der mindestens äquimolaren Menge, bezogen auf die Chromverbindung CrX_3, eines Liganden L oder einem fertigen Chromkomplex CrX_3L, in denen die Gruppen X unabhängig voneinander für abstrahierbare Gegenionen stehen und L für ein 1,3,5-Triazacyclohexan der Formel (I) steht, in welcher die Gruppen R^1 bis R^9 unabhängig voneinander folgende Bedeutungen haben: Wasserstoff oder Si-organische oder gegebenenfalls substituierte C-organische Gruppen mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder vicinale Reste R^1 bis R^9 auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und b) mindestens einem aktivierenden Zusatzstoff sowie ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von Olefinen unter Verwendung dieser Katalysatoren, die so erhältlichen Oligomere und die aus diesen Oligomeren erhältlichen Oxoalkohole.</p>												

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Leitland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		

Oligomerisierungskatalysator

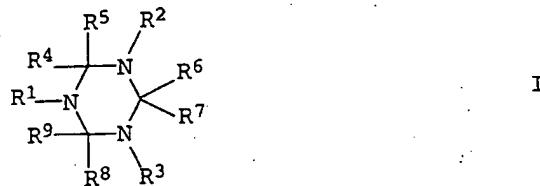
Beschreibung

5

Die vorliegende Erfindung betrifft einen Oligomerisierungskatalysator für Olefine, erhältlich aus

10 a) einer Chromverbindung CrX_3 und der mindestens äquimolaren Menge, bezogen auf die Chromverbindung CrX_3 , eines Liganden L oder einem fertigen Chromkomplex CrX_3L , in denen die Gruppen X unabhängig voneinander für abstrahierbare Gegenionen stehen und L für ein 1,3,5-Triazacyclohexan der Formel I steht

15



20 b) in welcher die Gruppen R¹ bis R⁹ unabhängig voneinander folgende Bedeutungen haben: Wasserstoff oder Si-organische oder gegebenenfalls substituierte C-organische Gruppen mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder vicinale Reste R¹ bis R⁹ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein
25 können und

b) mindestens einem aktivierenden Zusatzstoff.

Des Weiteren betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von Olefinen unter Verwendung der neuen Katalysatoren, die so erhältlichen Oligomere und die aus diesen Oligomeren erhältlichen Oxoalkohole.

Olefinoligomere mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen haben große wirtschaftliche Bedeutung als Copolymeren für Kunststoffe (z.B. 1-Hexen) bzw. als Vorprodukte für Oxoalkohole (z.B. 1-Hexen sowie die Decene und Tetradecene), wobei letztere wiederum Bestandteil von Tensiden und Weichmachern für Kunststoffe sind. Im Produktverbund der chemischen Industrie sind damit die Oligomerisierungsverfahren ein zentraler Schritt von den großtechnischen Olefinströmen, die etwa den Steamcrackern entstammen, zu Produkten des täglichen Bedarfs.

Die Verwendung von Katalysatoren, welche Verbindungen des Chrom, Amine und Aluminiumverbindungen enthalten, bei der Oligomerisierung von α -Olefinen ist allgemein bekannt:

Gemäß der EP-A 780 353 lassen sich Olefine in Gegenwart einer Chromquelle, einer Pyrrol-enthaltenden Verbindung und einem Metallalkyl oligomerisieren, insbesondere trimerisieren. Die Vorbereitung des Katalysators geht jedoch mit einem Verlust an aktiven Bestandteilen einher.

Aus der DE-A 196 07 888 ist ein Oligomerisierungskatalysator für α-Olefine bekannt, der neben einer Chromverbindung und einer Aluminiumverbindung noch mindestens eine Stickstoff enthaltende Verbindung, die ein Pyrrol sein kann, enthält. Auch hier ist die Katalysatorvorbereitung entsprechend der EP-A 780 353 verlustreich.

Die EP-A 537 609 lehrt ein Verfahren, bei dem Ethylen in Gegenwart eines Chromkomplexes mit einem koordinierenden Polydentatliganden und einem Aluminoxan zu einem Gemisch von α-Olefinen mit einem erhöhten Anteil an 1-Hexen umgesetzt wird. Wegen der niedrigen Katalysatoraktivität bei gleichzeitig niedriger Trimerenselektivität ist jedoch die Wirtschaftlichkeit des beschriebenen Verfahrens unbefriedigend.

Auf dem 215. ACS National Meeting, 29. März - 2. April 1998 in Dallas, Texas, wurde über Versuche zur selektiven Trimerisierung von Ethylen zu 1-Hexen mit einem N,N,N-Trioctyl-triazacyclohexan-Chromkomplex und Methylalumoxan berichtet. Jedoch ist der Katalysator nur mäßig aktiv und er führt noch zu erheblichen Mengen an polymeren Produkten, was für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens von Nachteil ist.

Der vorliegenden Erfindung lagen daher kostengünstiger erhältliche und beständige Katalysatoren mit verbesserter Aktivität und Selektivität bezüglich niedermolekularen Oligomeren von Olefinen als Aufgabe zugrunde.

Demgemäß wurden die eingangs erwähnten Oligomerisierungskatalysatoren gefunden.

Des Weiteren wurden ein Verfahren zur Herstellung von Oligomeren von Olefinen unter Verwendung der neuen Katalysatoren, die so erhältlichen Oligomere, und die aus diesen Oligomeren erhältlichen Oxoalkohole gefunden.

Mit den erfundungsgemäßen Oligomerisierungskatalysatoren lassen sich Oligomere von Olefinen mit hohen Ausbeuten und mit einem geringen Anteil an Nebenprodukten, deren Molmasse M_w größer ist als 500, gewinnen. Insbesondere zeichnet sich der Katalysator durch

eine hohe Selektivität hinsichtlich der Trimerisierung von α -Olefinen und vor allem von Ethen, aus.

Triazacyclohexan und seine Derivate, die sich durch unterschiedliche Substitutionsmuster an den Ringatomen unterscheiden, sind seit langem bekannt und werden technisch vielseitig verwendet, da sie zumeist aus gut verfügbaren Ausgangsprodukten in einfacher und kostengünstiger Weise herstellbar sind. So werden Triazacyclohexan-Derivate beispielsweise bei der Entschwefelung von Kerosin eingesetzt. Die Verwendung von Triazacyclohexan und seiner Derivate als Liganden bei der Herstellung metallorganischer Komplexe ist jedoch kaum verbreitet. Nur vereinzelt werden in der metallorganischen Literatur Komplexe mit diesen Liganden beschrieben, so beispielsweise in J. Chem. Soc., Dalton Trans. 15 (1997), 1363-1368; Z. Naturforsch., Teil B50 (1995), 1038-1043; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 33 (1994), 1877-1878; J. Organomet. Chem. 501 (1995), 303-307; Chem. Ber. 129 (1996), 25-27; J. Organomet. Chem. 520 (1996), 121-129; Inorg. Chem. 36 (1997), 6064-6069; Chem. Ber. 129 (1996), 1327-1333.

Durch die Variation der Substituenten am 1,3,5-Triazacyclohexanring lassen sich die Eigenschaften des erfundungsgemäßen Katalysators beeinflussen. So lässt sich die Katalysatoraktivität durch Substituenten, insbesondere an den Stickstoffatomen, normalerweise steigern. Durch die Anzahl und Geometrie der Substituenten lässt sich weiterhin die Zugänglichkeit des Zentralatoms für die umzusetzenden α -Olefine steuern und damit auch die Selektivität der Umsetzung bezüglich verschiedener Ausgangs-Olefine. Die chemische Struktur der Substituenten R¹ bis R⁹ kann daher in weiten Bereichen variiert werden, um einen für die jeweilige Umsetzung maßgeschneiderten Katalysator zu erhalten.

Als gegebenenfalls substituierte C-organische Gruppen am 1,3,5-Triazacyclohexanring kommen beispielsweise in Betracht:

- 35 - C₁- bis C₁₈-Alkyl, vorzugsweise C₁- bis C₁₂-Alkyl wie Methyl, Ethyl, N,N-Dimethylaminoethyl, n-Propyl, i-Propyl, Butyl, Pentyl, Hexyl, 2-Ethylhexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Dodecyl, 1,1-Dimethyldodecyl,
- 40 - 5- bis 7-gliedriges Cycloalkyl, das seinerseits eine C₁- bis C₁₀-Arylgruppe als Substituent tragen kann wie Cyclopentyl und Cyclohexyl,
- 45 - C₆- bis C₁₅-Aryl wie Phenyl, o-Tolyl, p-Tolyl, m-Tolyl, 1-Naphthyl und 2-Naphthyl oder

- C₆- bis C₁₅-Arylalkyl, vorzugsweise C₆- bis C₈-Arylalkyl wie Benzyl und (1-Phenyl)ethyl.

Als Si-organische Gruppen kommen beispielsweise in Betracht:
 5 Trialkylsilyl-Gruppen mit 1 bis 10 C-Atomen in gleichen oder verschiedenen Alkylresten, insbesondere Trimethylsilyl-Gruppen.

Substituenten in den C-organischen Gruppen oder Si-organischen Gruppen am 1,3,5-Triazacyclohexanring können insbesondere Alkylgruppen mit Donorgruppen sein. Die Donorgruppe kann neutral oder anionisch sein und ein Heteroatom der Gruppen 15-16 des Periodensystems (nach IUPAC Vorschlag 1985) enthalten oder ein Carbanion sein. Ist sie neutral so kann sie koordinativ an das Chrom gebunden sein. Bevorzugt ist sie an das Chrom koordiniert. Ist der Donor formal anionisch so ist er kovalent an das Metallzentrum gebunden. Die Bindungen können intra- oder intermolekular sein, bevorzugt sind sie intramolekular. Bevorzugt sind neutrale Donoren mit Sauerstoff- und/oder Stickstoffatomen, die freie Elektronenpaare aufweisen, wobei die Sauerstoff- und/oder Stickstoffatome auch in eine Alkylkette eingefügt sein können.

Bevorzugt sind 1,3,5-Triazacyclohexanliganden, in denen die Gruppen R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₆- bis C₈-Arylalkyl stehen, insbesondere gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkyl oder C₆- bis C₈-Arylalkyl wie Methyl, Ethyl, N,N-Dimethylaminoethyl, n-Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Octyl, Dodecyl, 1,1-Dimethyldodecyl, (1-Phenyl)ethyl.

30 Im erfindungsgemäßen Verfahren verwendet man besonders bevorzugt 1,3,5-Triazacyclohexanliganden, in denen die Gruppen R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C₁- bis C₄-Alkyl und insbesondere Wasserstoff oder Methyl stehen.

35 Bevorzugte 1,3,5-Triazacyclohexane sind 1,3,5-Tri-tert.-butyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tris-[(1-phenyl)ethyl]-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tris-[(1,1-dimethyl)dodecyl]-1,3,5-triazacyclohexan und 1,3-Di-n-dodecyl-5-[2-(N,N-Dimethylamino)ethyl]-1,3,5-tria-40 clohexan sowie besonders bevorzugt 1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tris-(2-ethylhexyl)-1,3,5-triazacyclohexan, 1,3,5-Tris-(2-n-propylheptyl)-1,3,5-triazacyclohexan.

Die 1,3,5-Triazacyclohexane der allgemeinen Formel I, in denen die Gruppen R⁴ bis R⁹ für Wasserstoff stehen und die Gruppen R¹ bis R³ gleich sind, lassen sich in an sich bekannter Weise herstellen, beispielsweise durch Umsetzung primärer Amine vom Typ 5 R¹NH₂ mit Formaldehyd oder Paraformaldehyd. Entsprechend sind die 1,3,5-Triazacyclohexane, welche jeweils eine Methylgruppe und ein Wasserstoffatom an den Kohlenstoffatomen des Rings tragen, über Acetaldehyd zugänglich.

10 Auch die 1,3,5-Triazacyclohexane der allgemeinen Formel I, in denen mindestens einer der Reste R¹, R² oder R³ von den übrigen dieser Reste unterschiedlich ist, können in an sich bekannter Weise hergestellt werden (vgl. etwa Beilstein, "Handbook of Organic Chemistry", 4th Ed., Vth Suppl. Series, Springer-Verlag, 15 Berlin, Vol. 26 (1986) 3 ff. u. die dort zitierten Referate; R = Octyl: J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 329 (1993), 1941-1958; J. Prakt. Chem. 327 (1985), 739-748; EP-A 620 266; DE-A 24 31 862; DE-A 41 00 856; Pharmazie 30 (1975), 699-706). Beispielhaft seien hier einige der bekannten Herstellverfahren kurz skizziert:

20

1) Die Umsetzung eines Gemisches aus zwei primären Aminen (R¹NH₂ und R²NH₂) mit Formaldehyd (als wäßrige Lösung oder Paraformaldehyd) führt einem Gemisch verschiedener Produkte, die wie folgt getrennt werden können:

25

a) Destillation bei ausreichend kleinen R¹ und R².

30

b) Durchführung der Reaktion mit einem großen Überschuß an dem Amin R¹NH₂, wenn das symmetrische Reaktionsprodukt abdestillierbar ist. Nach Destillation verbleibt dann das unsymmetrische Produkt.

c) Selektive Kristallisation eines Produktes.

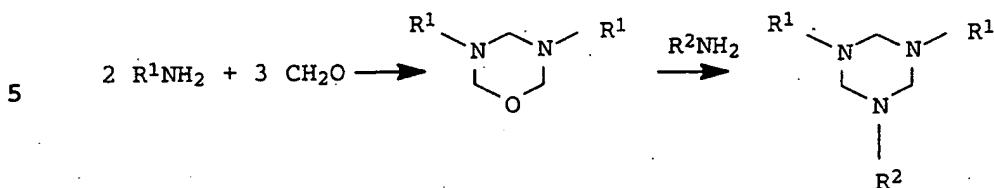
35

d) Komplexierung des Gemisches der 1,3,5-Triazacyclohexane mit der Chromverbindung, etwa CrCl₃, und Trennung der so erhaltenen Chrom-Komplexe etwa durch Säulenchromatographie.

40

2) Umsetzung eines Amins R¹NH₂ mit einem Überschuß an Formaldehyd zu einem Gemisch aus symmetrisch substituiertem 1,3,5-Triazacyclohexan und dem entsprechenden 1-Oxa-3,5-diazacyclohexan: In einem zweiten Schritt wird das 1-Oxa-3,5-diazacyclohexan mit einem Amin R²NH₂ (ggf. unter Säurekatalyse) umgesetzt, wobei der Ringsauerstoff gegen eine Gruppe R²N ausgetauscht wird.

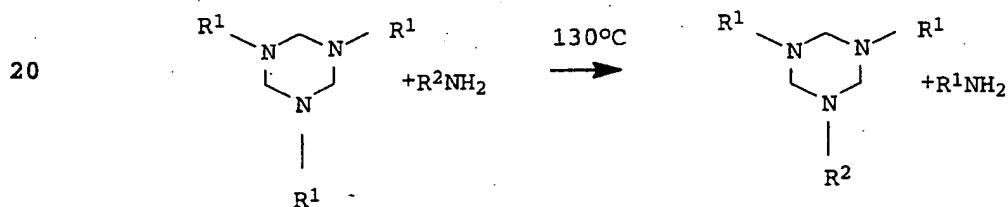
6



10

Die Trennung des Produktgemisches kann wie unter 1) erfolgen.

15 3) Umsetzung eines symmetrischen 1,3,5-Triazacyclohexans mit kleinem R¹ (Methyl oder Ethyl) bei ca. 130°C mit einem Amin R²NH₂. Bei dieser Temperatur entweicht R¹NH₂ und ein Gemisch der unsymmetrischen 1,3,5-Triazacyclohexane wird gebildet.



25

Die Trennung kann wie unter 1) erfolgen.

30 4) Umsetzung zweier verschiedener symmetrischer 1,3,5-Triaza-cyclohexane miteinander, wobei Substituentenaustausch eintritt. Die Produkte können wie unter 1) getrennt werden.

Als Gruppen X in den Chromverbindungen CrX₃ oder den Chromkomplexen CrX₃L eignen sich jegliche in der metallorganischen Chemie zu diesem Zweck geeignete abstrahierbare Gegenionen, insbesondere

- Halogen wie Fluor, Brom, Jod und vor allem Chlor,
- Tosylat, Triflat, Tetrafluoroborat, Hexafluorophosphat, Hexafluoroantimonat, Tetraphenylborat,
- 40 - C₁- bis C₁₀-Carboxy, vor allem 2-Ethylhexanoat,
- Alkylgruppen, beispielsweise Methyl, Ethyl, i-Propyl, Phenyl Benzyl,
- sperrige nichtkoordinierende Anionen wie B(C₆F₅)₄⁻.

45

Die Gruppen X wählt man insbesondere so aus, dass die sie enthaltenden Chromverbindungen CrX_3 bzw. Chromkomplexe CrX_3L eine gute Löslichkeit im jeweils verwendeten Lösungsmittel haben.

5 Man verwendet als Ausgangsstoffe für die Chromverbindungen CrX_3 und die Chromkomplexe CrX_3L etwa Chromhalogenide wie CrCl_3 , CrBr_3 , $\text{Cr}(\text{Triflat})_3$, Cr-(III)-Alkoxylate wie das 2-Ethylhexanoat sowie Komplexe dieser Chromverbindungen mit schwach gebundenen neutralen Komplexliganden, die durch das 1,3,5-Triazacyclohexan und gegebenenfalls durch den fünfgliedrige aromatische N-Heterocyclus verdrängt werden können, z.B. Etherkomplexe wie $\text{CrCl}_3(\text{Tetrahydrofuran})_3$, $\text{CrCl}_3(\text{Dioxan})_3$, Esterkomplexe wie $\text{CrCl}_3(n\text{-Butylacetat})$, $\text{CrCl}_3(\text{Ethylacetat})$, Alkoholkomplexe wie $\text{CrCl}_3(i\text{-Propanol})_3$, $\text{CrCl}_3(2\text{-Ethylhexanol})_3$, Aminkomplexe wie $\text{CrCl}_3(\text{Pyridin})_3$,

10 15 $\text{CrCl}_3(i\text{-Propylamin})_2$, oder Nitrikomplexe wie $\text{CrCl}_3(\text{Acetonitril})_3\cdot\text{Acetonitril}$.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens kommen Oligomerisierungskatalysatoren zum Einsatz, welche man unter Verwendung von zuvor eigens hergestellten und isolierten Chromkomplexen CrX_3L hergestellt hat.

Die Chromkomplexe CrX_3L sind im übrigen nach dem Fachmann bekannten Methoden oder analog zu diesen erhältlich (vgl. etwa W. A. 25 Herrmann, A. Salzer: „Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry“, Vol. 1 - Literature, Laboratory Techniques, and Common Starting Materials, Thieme Verlag, Stuttgart, 1996).

Bei der Herstellung der Chromkomplexe CrX_3L in situ geht man in 30 der Regel so vor, dass man die Chromverbindung CrX_3 im Reaktionsmedium löst oder suspendiert und das 1,3,5-Triazacyclohexan wahlweise in Substanz oder in gelöster Form zugibt.

Im erfindungsgemäßen Oligomerisierungsverfahren ist die Verwendung von Chromkomplexen CrX_3L bevorzugt, in denen X und L die folgenden Bedeutungen haben:

X unabhängig voneinander: Halogen, Tosylat, Triflat, Alkyl

40 L 1,3,5-Triazacyclohexane der Formel I, in denen die Gruppen R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder C_1 - bis C_4 -Alkyl und insbesondere Wasserstoff oder Methyl stehen und in denen R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, N,N-Dimethylaminoethyl, Propyl, n-Bu-45 tyl, tert.-Butyl, Hexyl, Octyl, Dodecyl, 1,1-Dimethyldodecyl oder (1-Phenyl)ethyl stehen.

Besonders bevorzugt ist die Verwendung von Chromkomplexen CrX_3L , in denen X und L die folgenden Bedeutungen haben:

- X unabhängig voneinander: Chlor, Tosylat
- 5 L 1,3,5-Triazacyclohexane der Formel I, in denen die Gruppen R^4 , R^5 , R^6 , R^7 , R^8 und R^9 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen und in denen R^1 , R^2 und R^3 unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl, N,N-Dimethylaminoethyl, Propyl, n-Butyl, tert.-Butyl, Hexyl, Octyl, Dodecyl, 1,1-Dimethyldodecyl oder (1-Phenyl)ethyl stehen.
- 10

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens setzt sich der aktivierende Zusatzstoff zusammen aus einem gegebenenfalls substituierten fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus und mindestens einem Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können.

- 20 Geeignete fünfgliedrige aromatische N-Heterocyclen sind solche mit 1, 2, 3 oder 4, vorzugsweise 1 oder 2 Stickstoffatomen im fünfgliedrigen aromatischen Ring. Die fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclen können an den Ringkohlenstoffatomen durch unter den Reaktionsbedingungen inerte Gruppen wie Alkylgruppen, vorzugsweise Methyl und/oder Ethyl, substituiert sein oder zwei benachbarte Kohlenstoffatome des fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus können zusammen einem ankondensierten aromatischen carbocyclischen System angehören, wobei das aromatische carbocyclische System seinerseits inerte Gruppen tragen kann. Beispiele für derartige N-Heterocyclen sind die Grundkörper und die substituierten Vertreter der Pyrrole, Pyrazole, Imidazole, Triazole und Tetrazole wie Pyrrol, 2,5-Dimethylpyrrol, Indol, Carbazol, Pyrazol, Indazol, Imidazol, Benzimidazol. Vorzugsweise setzt man Pyrrole und insbesondere alkylsubstituierte Pyrrole, vor allem 2,5-Dimethylpyrrol, ein.
- 25
- 30
- 35

Als Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, kommen Aluminiumalkyle der Formeln AlR_3 , AlR_2Hal , AlRHal_2 , $\text{AlR}_2\text{OR}'$, $\text{AlRHalOR}'$ und $\text{Al}_2\text{R}_3\text{Hal}_3$ und deren Gemische in Betracht, in denen R und R' unabhängig voneinander für Methyl, Ethyl oder eine geradekettige oder verzweigte C_3 - bis C_8 -Alkylgruppe stehen und in denen Hal für Fluor, Brom, Iod und vor allem Chlor steht, beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Tri-n-propylaluminium, Tri-iso-propylaluminium, Tributylaluminium, Diethylaluminiumchlorid, Diethylaluminumbromid, Diethylaluminiummethoxid, Diethylaluminiumphenoxyd, Ethylaluminiummethoxichlorid. Vorzugsweise werden Aluminiumalkyle

vom Typ AlR_3 und AlRHal_2 eingesetzt, wobei Triethylaluminium oder ein Gemisch von Triethylaluminium und Ethylaluminiumdichlorid besonders bevorzugt sind.

5 Alternativ zu Aluminiumalkylen, deren Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sind, können auch Gemische aus den entsprechenden Aluminiumalkylen und geeigneten Cokatalysatoren eingesetzt werden, aus denen sich im Reaktor *in situ* die gewünschten gemischten Aluminiumverbindungen bilden.

10 Als Cokatalysatoren eignen sich Alkylhalogenide, Alkylsiliciumhalogenide und lewissaure Metallhalogenide, vorzugsweise n-Butylchlorid, n-Butyliodid, Trimethylsilylchlorid, Trimethylsilyl-bromid, Zinntetrachlorid, Germaniumchlorid und vor allem n-Butyl-

15 bromid.

In dem System aus Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, und Cokatalysator liegen die beiden Komponenten im molaren Verhältnis 1 : 3 bis 30 : 1, vorzugsweise 1 : 1 bis 15 : 1 vor.

20 Im erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Menge der Chromverbindung CrX_3 bzw. des Chromkomplexes CrX_3L normalerweise im Bereich von 1×10^{-7} bis 1, vorzugsweise von 1×10^{-6} bis 0,1 und insbesondere von 1×10^{-5} bis 0,01 mol pro kg der Reaktionsmischung.

25 Die Menge des fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus liegt normalerweise im Bereich von 1×10^{-8} bis 100, vorzugsweise von 1×10^{-7} bis 1 und insbesondere von 1×10^{-5} bis 0,05 mol pro kg der Reaktionsmischung.

30 Die Menge des Aluminiumalkyls, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, liegt normalerweise im Bereich von 1×10^{-8} bis 500, vorzugsweise von 1×10^{-7} bis 10 und insbesondere von 5×10^{-5} bis 0,5 mol pro kg der Reaktionsmischung.

35 Im erfindungsgemäßen Verfahren ist das Molverhältnis der Komponenten (a), (b) und (c) 1 : 0,1-100 : 0,1-500, vorzugsweise 1 : 0,1-10 : 1-100 und insbesondere 1 : 1-5 : 5-50.

40 Ganz besonders bevorzugt ist ein Katalysator, der aus (a) [(1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan) CrCl_3] oder [(1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan) CrCl_3], (b) 2,5-Dimethylpyrrol und (c) Triethylaluminium und Ethylaluminiumdichlorid besteht, wobei diese Komponenten im molaren Verhältnis 1 : 0,1-10 : 0,1-100 und vorzugsweise 1 : 1-5 : 5-50 stehen. Das molare Ver-

10

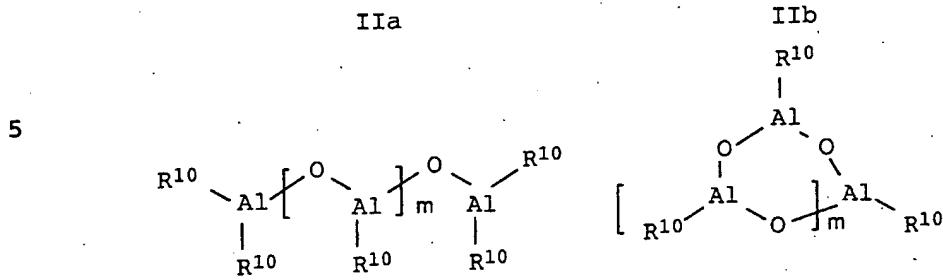
hältnis von Triethylaluminium und Ethylaluminiumdichlorid in Komponente (c) beträgt hierbei 1-50:1, vorzugsweise 3-20:1.

Die Oligomerisierung wird vorzugsweise in einem Lösungsmittel durchgeführt. Als Lösungsmittel für die Oligomerisierung können geradkettige, verzweigte oder alicyclische gesättigte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen wie Butan, Pentan, 3-Methylpentan, Hexan, Heptan, 2-Methylhexan, Octan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, 2,2,4-Trimethylpentan, Decalin, geradkettige oder verzweigte halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Dichlorethan, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylool, Ethylbenzol, Mesitylen, Tetralin und die unter den Reaktionsbedingungen flüssigen oligomeren Reaktionsprodukte wie 1-Hexen selbst eingesetzt werden. Diese Lösungsmittel können entweder einzeln oder als Gemisch verwendet werden.

Bevorzugte Oligomerisierungskatalysatoren gemäß der Erfindung sind weiterhin solche, die als aktivierenden Zusatzstoff ein Alkylalumoxan enthalten.

Dabei sind solche Liganden L ganz besonders bevorzugt, in denen die Gruppen R¹, R² und R³ teilweise oder ganz und unabhängig voneinander für eine Gruppe stehen, welche in der β-Position oder in einer vom N-Atom des 1,3,5-Triazacyclohexanrings noch weiter entfernter Position einen über ein Kohlenstoffatom gebundenen Substituenten, insbesondere eine Alkyl-, Aryl- oder Silylgruppe trägt. Besonders bevorzugt steht dieser Substituent in der β-Position. Weiterhin besonders bevorzugt handelt es sich bei diesem Substituenten um ein β-alkylsubstituiertes Alkyl, vor allem 2-Ethylhexyl oder 2-n-Propylheptyl. Unter diesen Liganden L sind noch wiederum ganz besonders jene bevorzugt, in denen die Gruppen R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ für Wasserstoff stehen.

Geeignete Alkylalumoxane sind beispielsweise bekannt aus der DE-A 30 07 725, wobei ihre Strukturen weitgehend unaufgeklärt sind. Es handelt sich um Produkte der vorsichtigen partiellen Hydrolyse von Aluminiumalkylen (vgl. DE-A 30 07 725). Diese Produkte liegen offenbar nicht rein vor, sondern als Gemische von offenkettigen und cyclischen Strukturen des Typs II a und IIb, die miteinander vermutlich im dynamischen Gleichgewicht stehen.



In den Formeln IIIa und IIIb sind die Gruppen R¹⁰ gleich oder verschieden und stehen unabhängig voneinander für C₁-C₁₂-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, 15 tert.-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, i-Amyl, n-Hexyl, i-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Hep-tyl, i-Heptyl, n-Octyl, n-Nonyl, n-Decyl, und n-Dodecyl; bevorzugt C₁-C₆-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, sec.-Pentyl, 20 bevorzugt von 0 bis 25 und besonders bevorzugt von 0 bis 22.

25 In der Literatur werden auch käfigartige Strukturen für Alumoxane diskutiert (vgl. Organometallics 1996, 15, Seiten 2213-26; Macromol. Symp. 1995, 97, Seiten 15-25).

Ihre Wirksamkeit als aktivierender Zusatzstoff im Sinne der vor-
30 liegenden Erfindung erfüllen die Alkylalumoxane unabhängig von ihrer strukturellen Beschaffenheit.

Die verwendete Menge des aktivierenden Alkylalumoxans ist abhän-
35 gig von dessen Natur. Das Verhältnis von Chromverbindung CrX₃ bzw. Chromkomplex CrX₃L zum aktivierenden Alkylalumoxan beträgt in der Regel 1 : 0,1 bis 1 : 10000, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 1000.

Geeignete Lösungsmittel bei der Verwendung eines Oligomerisie-
40 rungskatalysators aus CrX₃, einem Liganden L und dem Alkylalumoxan bzw. aus CrX₃L und dem Alkylalumoxan sind aprotische Lösungsmittel, z.B. die weiter oben als Lösungsmittel angeführten aliphati- schen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe, und vor allem Toluol.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäß 45 Ben Verfahrens verwendet man einen Oligomerisierungskatalysator, der als aktivierenden Zusatzstoff mindestens eine Borverbindung

12

und mindestens ein Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, enthält.

Geeignete Borverbindungen sind beispielsweise solche mit 5 elektronenziehenden Resten (z.B. Trispentafluorphenylboran, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-pentafluorphenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-pentafluorphenylborat, N,N-Dimethylanilinium-tetrakis-(3,5-bisperfluormethyl)-phenylborat, Tri-n-butylammonium-tetrakis-(3,5-bisperfluormethyl)-phenylborat sowie Tritylium-tetrakis-pentafluorphenylborat). Diese aktivierenden Zusatzstoffe 10 sind aus EP-A 468 537 sowie EP-A 426 638 bekannt. Bevorzugt sind Tritylium-tetrakis-pentafluorphenylborat, Trispentafluorphenylboran und vor allem Dimethylanilinium-tetrakis-(pentafluorophenyl)-borat.

15

Die verwendete Menge der aktivierenden Borverbindung ist abhängig von deren Natur. Das Verhältnis von Chromverbindung CrX_3 bzw. Chromkomplex CrX_3L zur aktivierenden Borverbindung beträgt in der Regel 1 : 0,1 bis 1 : 10000, bevorzugt 1 : 1 bis 1 : 1000.

20

Als Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, eignen sich die weiter oben angeführten Vertreter dieser Stoffklasse in den dort angegebenen Mengen bezogen auf die Chromverbindung CrX_3 bzw. den Chromkomplex 25 CrX_3L .

Geeignete Lösungsmittel sind dabei aprotische Lösungsmittel, z.B. die weiter oben angeführten als Lösungsmittel angeführten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffe, und vor allem Toluol.

Bevorzugte Olefine für die Oligomerisierung nach dem erfindungs-gemäßen Verfahren sind geradkettige und verzweigte α -Olefine mit vorzugsweise 2 bis 10, insbesondere 2 bis 6 und vor allem 2 bis 4 35 Kohlenstoffatomen sowie deren Gemische und ganz besonders bevorzugt jeweils für sich allein: 1-Propen, 1-Buten, 1-Hexen, 1-Decen und vor allem Ethen, 1-Buten, insbesondere 1-Buten im Gemisch mit seinen Isomeren, wie es etwa im Raffinat II vorliegt.

40 Insbesondere wegen der Hydrolyseneigung vor allem der Aluminium-verbindungen und gegebenenfalls der Cokatalysatoren ist die Oligomerisierung in der Regel unter weitestgehendem Feuchtigkeits-ausschluss durchzuführen. Dabei kommen an sich bekannte Arbeits-techniken zur Anwendung. Vorzugsweise arbeitet man mit ausgeheiz-ten Apparaturen und unter Schutzgas. Als Schutzgase können alle 45 unter den Reaktionsbedingungen chemisch inerten Gase, zweckmäßig-gerweise Stickstoff oder Argon verwendet werden. Daneben kann das

13

umzusetzende α -Olefin selbst die Funktion des Schutzgases übernehmen, sofern es unter den Reaktionsbedingungen einen hinreichend hohen Dampfdruck hat.

5 Die Oligomerisierung wird vorzugsweise bei einer Temperatur im Bereich von 1 bis 120 und insbesondere bei 70 bis 110°C und vorzugsweise bei einem Druck im Bereich von 3 bis 120 bar durchgeführt. Der Druck wird dabei zweckmäßigerweise so gewählt, dass bei der eingestellten Temperatur das Einsatzgemisch flüssig vor-
10 liegt.

Das erfindungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich oder kontinuierlich durchgeführt werden, wobei im technischen Maßstab der kontinuierlichen Fahrweise der Vorzug zu geben ist.

15 Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Reaktoren für die kontinuierliche Reaktionsführung sind dem Fachmann geläufig, etwa aus Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Band 1, 3. Auflage, 1951, Seite 743 ff.; druckfeste Reaktoren sind dort auf
20 Seite 769 ff. beschrieben.

Die übrigen Randbedingungen derartiger Oligomerisierungsreaktionen stellt der Fachmann anhand seines allgemeinen Fachwissens ein, das er etwa der DE-A 196 07 888 entnehmen kann.

25 Für die Katalysatordesaktivierung bei Umsetzungsende können prinzipiell eine Reihe von Substanzen eingesetzt werden, deren Gemeinsamkeit darin besteht, dass sie in der Lage sind, Aluminiumalkyl-Verbindungen zu hydrolysieren, beispielsweise Wasser
30 und Monoalkohole mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, wobei diesen Substanzen Mineralsäuren zugesetzt werden können.

Die Produkte der erfindungsgemäßen Oligomerisierung werden zweckmäßigigerweise destillativ gereinigt. Auf diese Weise lassen sich
35 etwa aus dem Austrag der Ethen-Oligomerisierung neben der überwiegend aus 1-Hexen bestehenden Haupt(-Hexen-)Fraktion noch eine Decen- und eine Tetradecenfraktion isolieren. Letztere beiden Fraktionen bestehen vorrangig aus verzweigten, internen Olefinen.

40 Um einen hohen Gesamtumsatz im erfindungsgemäßen Verfahren zu erreichen, kann unumgesetztes Ausgangsmaterial zurückgewonnen und in die Umsetzung zurückgeführt werden.

Bevorzugte Produkte des erfindungsgemäßen Verfahrens sind Trimere
45 von α -Olefinen, vor allem von α -Olefinen mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und insbesondere aus Ethen erhältliches 1-Hexen.

Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Oligomeren eignen sich in besonderem Maße zur Herstellung von Monoalkoholen für Weichmacher und Tenside. Dazu unterwirft man die Oligomeren zweckmäßigerweise der Hydroformylierung, bei der Gemische der um 5 ein Kohlenstoffatom kettenverlängerten Aldehyde und Alkohole entstehen, welche anschließend zu den gewünschten Alkoholen hydriert werden. Die Durchführung der Hydroformylierung und Hydrierung sind dem Fachmann an sich bekannt und bedürfen daher keiner weiteren Erläuterungen (vgl. z.B. Beller et al., Journal of Molecular Catalysis A 104 (1995) Seiten 17-85).

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung.

Beispiele

15

A) Katalysatoren

2,5-Dimethylpyrrol, $\text{CrCl}_3(\text{THF})_3$, 1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan und Triethylaluminium wurden von Aldrich Chemical Company Ltd. und Kieselgur von Riedel de Haen AG bezogen.

Herstellung der 1,3,5-Triazacyclohexane

Herstellung von 1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan

25

100 g (0,774 mol) n-Octylamin wurden in kleinen Portionen zu einer auf 0°C gekühlten Suspension von 20,2 g (0,673 mol) Paraformaldehyd in 500 ml Toluol gegeben. Beim anschließenden Erhitzen der Mischung bis zum Siedepunkt ging der Paraformaldehyd in Lösung. Danach wurden Wasser und Toluol abdestilliert. Der Rückstand wurde noch bei 1 mbar von flüchtigen Bestandteilen befreit, mit 100 ml Methanol aufgenommen und über eine 1 cm dicke Schicht von Kieselgel filtriert. Die flüchtigen Anteile des Filtrats wurden anschließend bei 1 mbar entfernt, und es wurden 82,3 g (83 % Ausbeute) der Titelverbindung, als viskose, klare Flüssigkeit erhalten.

Entsprechend wurden folgende 1,3,5-Triazacyclohexane hergestellt:

- 40 - 1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan
- 1,3,5-Tri-tert.-butyl-1,3,5-triazacyclohexan
- 1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan
- 1,3,5-Tris-[(1-phenyl)ethyl]-1,3,5-triazacyclohexan
- 1,3,5-Tris-[(1,1-dimethyl)dodecyl]-1,3,5-triazacyclohexan
- 45 - 1,3-Di-n-dodecyl-5-[2-(N,N-dimethylamino)ethyl]-1,3,5-triazacyclohexan
- 1,3,5-Tris-(2-ethylhexyl)-1,3,5-triazacyclohexan

15

- 1,3,5-Tris-(2-n-propylheptyl)-1,3,5-triazacyclohexan

Herstellung der Katalysatoren

5 Herstellung von "Chrom-Komplex 1": [(1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]

662 mg (1,768 mmol) des Tetrahydrofurankomplexes CrCl₃(THF)₃ und 728 mg (1,855 mmol) 1,3,5-Tri-n-octyl-1,3,5-triazacyclohexan 10 (s.o.) wurden bei 25°C in einem Reaktionskolben vorgelegt. Bei -78°C wurden zu dieser Mischung 100 ml über Natrium getrockneter Diethylether einkondensiert. Die so erhaltene Suspension wurde ca. 30 Minuten bei 25°C gerührt. Danach wurde über eine Fritte filtriert und der Filterrückstand solange mit Diethylether gewaschen, bis die Waschlösung nicht mehr grün gefärbt war. Der Rückstand wurde danach bei 25°C und 1 mbar getrocknet, und es wurden so 885 mg der Titelverbindung (98 % Ausbeute) erhalten.

Herstellung von "Chrom-Komplex 2": [(1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]

In einer ausgeheizten Glasapparatur wurden unter Argon bei 25°C 10 ml trockener Diethylether vorgelegt. 749 mg (20 mmol) des Tetrahydrofurankomplexes CrCl₃(THF)₃ wurden darin suspendiert, und zu 25 der Mischung wurde unter Rühren eine Lösung von 715 mg (20 mmol) 1,3,5-Tribenzyl-1,3,5-triazacyclohexan in 2 ml Diethylether zuge tropft. Anschließend wurde die Mischung noch 30 Minuten bei 20°C gerührt und danach unter Argon über eine Fritte filtriert. Der Filterrückstand wurde noch dreimal mit jeweils 10 ml Diethylether 30 gewaschen und dann bei 25°C und 1 mbar getrocknet. Auf diese Weise wurden 0,64 g der Titelverbindung als violetter Feststoff erhalten.

Herstellung der "Chrom-Komplexe 3 - 10"

35

Analog zur Herstellung der Komplexe 1 und 2 wurden die folgenden Komplexe von Chrom-(III)-chlorid hergestellt:

"Chrom-Komplex 3":

40 [(1,3,5-Tri-n-dodecyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]

"Chrom-Komplex 4":

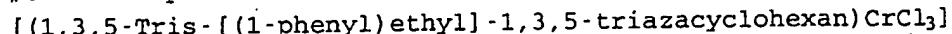
[(1,3,5-Tri-tert.-butyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]

45 "Chrom-Komplex 5":

[(1,3,5-Triethyl-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]

16

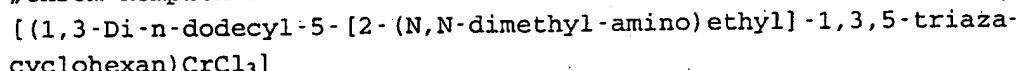
„Chrom-Komplex 6“:



„Chrom-Komplex 7“:

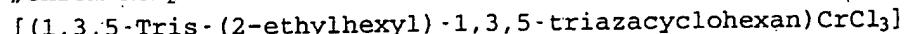


„Chrom-Komplex 8“:

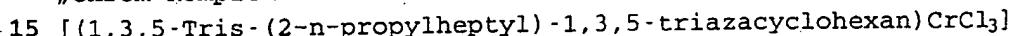


10

„Chrom-Komplex 9“:



„Chrom-Komplex 10“:



B) Oligomerisierungen

Beispiel 1: Oligomerisierung von Ethen in Gegenwart von „Komplex
20 1“ und 2,5-Dimethylpyrrol

Ein Stahlautoklav von 100 ml Volumen wurde im Argonstrom bei 105°C
60 Minuten ausgeheizt. Bei 25°C wurde anschließend 14,5 mg
„Chrom-Komplex 1“ eingefüllt und danach 25 ml über Natrium ge-
25 trocknetes n-Heptan und 0,5 ml einer Lösung von 143 mg 2,5-Dime-
thylpyrrol in 10 ml n-Heptan, entsprechend 0,075 mmol 2,5-Dime-
thylpyrrol. Der Autoklav wurde anschließend dreimal mit Ethen bei
Normaldruck durchgespült. Dann erfolgte die Zugabe von 0,75 ml
30 einer 1-molaren Lösung von Triethylaluminium in n-Heptan, woran
sich das Aufpressen eines Ethen-Druckes von 25 bar anschloß. Hier-
rauf wurde die Temperatur auf 80°C erhöht und der Ethen-Druck auf
40 bar. Der Autoklaveninhalt wurde 2 Stunden bei diesen Bedingun-
gen gerührt; dann wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt.
Durch Zugabe von 1 ml Wasser zur Reaktionsmischung wurde der Ka-
35 talysator desaktiviert. Die im Reaktionsgemisch unlöslichen Be-
standteile wurden abgetrennt, getrocknet und gewogen. Berechnet
auf 1 g Chrom im Katalysator betrug die Produktivität 18,6 kg.
Die relativen Mengen der erhaltenen Produkte wurde gaschromato-
grafisch mit n-Heptan als internem Standard ermittelt:

40

Hexene	44,4 Gew.-%
Decene	33,1 Gew.-%
Tetradecene	10,9 Gew.-%
“Polymere”	1,5 Gew.-%

45

17

Beispiele 2 bis 11

Die Beispiele 2 bis 11 wurden analog zu Beispiel 1 durchgeführt.
n-Butylbromid (n-BuBr) und Ethylaluminiumdichlorid (EADC) wurden
5 als 0,1 M-Lösungen in n-Heptan eingesetzt. Die Ausgangsstoffe,
die zugehörigen Mengenangaben und die Ergebnisse der Versuche
sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt.

10

15

20

25

30

35

40

45

Tabelle 1: Daten zu den Beispielen 2 bis 11

Bsp.	Chrom-Komplex CrX ₃ L	Kat [µmol]	DMP [µmol]	TEA [µmol]	Cokat [µmol]	n-Hep-tan [ml]	C ₆ [Gew.-%]	C ₁₀ [Gew.-%]	C ₁₄ [Gew.-%]	Polym [Gew.-%]	Produktivität [kg/g Cr]
2	2	25	75	750	-	25	56,1	27,5	6,5	7,3	27,4
3	2	10	30	300	-	10	62,1	21,7	4,7	7,6	44,8
4	3	10	30	300	-	10	53,5	25,0	6,3	9,1	33,5
5	4	10	30	300	-	10	59,4	24,4	7,3	2,6	21,1
6	5	10	30	300	-	10	63,3	21,1	5,3	8,8	16,4
7	6	10	30	300	-	10	55,6	23,9	7,0	4,4	19,3
8	7	10	30	300	-	10	61,7	23,5	6,0	4,9	28,0
9	8	10	30	300	-	10	48,3	23,0	7,0	10,5	24,8
10	2	10	30	300	n-BuBr 30	10	68,1	20,7	6,2	2,2	75,3
11	2	10	30	300	EADC 30	10	82,8	14,3	2,1	0,3	106,1

Abkürzungen:

Kat	Menge Chrom-Komplex CrX ₃ L	C ₆	Anteil Hexene im Produkt
DMP	Menge 2,5-Dimethylpyrrol	C ₁₀	Anteil Decene im Produkt
TEA	Menge Triethylaluminium	C ₁₄	Anteil Tetradecene im Produkt
Cokat	Cokatalysator und Menge	Polym	Polymeren Anteile im Produkt
n-Hep-tan	Menge n-Heptan		

Beispiel 12: Trimerisierung von 1-Buten in Gegenwart von „Chrom-Komplex 9“ und Methylaluminoxan und Hydroformylierung des so erhaltenen Trimeren zum entsprechenden Oxoalkohol

5

a) Trimerisierung

Ein Stahlautoklav von 2500 ml Volumen wurde im Argonstrom bei 120°C ausgeheizt. Bei 25°C wurden 750 mg „Chrom-Komplex 9“ und 500 10 g über Natrium getrocknetes Toluol in den Autoklaven gefüllt, und danach wurde der Autoklav dreimal mit 1-Buten gespült. Anschließend wurden noch 50 g einer 1 M Lösung von Methylaluminoxan in Toluol und mittels einer Schleuse 500 g 1-Buten in den Autoklaven gegeben. Dann wurde die Temperatur im Autoklaven auf 40°C erhöht 15 und der Druck mit Stickstoff-Gas auf 15 bar eingestellt. Nach zweistündiger Umsetzung unter den so eingestellten Bedingungen wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt. Der Katalysator wurde durch Zusatz von 2-Propanol deaktiviert. Im Reaktoraustrag (800 g) wurden bei der anschließenden gaschromatografischen Analyse 20 als Oligomere ausschließlich isomere Dodecene gefunden. Das durch Hydrierung erhaltene Dodecan-Gemisch wies einen ISO-Index von 2,3 auf.

b1) Hydroformylierung in Gegenwart von Cobaltcarbonyl

25

1,06 kg des gemäß Abschnitt a) hergestellten Dodecengemisches wurden mit 4,0 g CO₂(CO)₈ bei 185°C und 280 bar CO/H₂ (1:1) unter Zusatz von 100 g Wasser in einem 2500 ml-Drehrührautoklaven in 5 Stunden hydroformyliert. Der Reaktionsaustrag wurde anschließend 30 mit 10%-iger Essigsäure unter Lufteinleitung bei 90°C oxidativ entkobaltet. Das so erhaltene Oxoprodukt wird in einem 2500 ml-Rohrreaktor in Rieselbahnweise an einem Co/Mo-Festbettkatalysator bei 175°C und 280 bar H₂ unter Zusatz von 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf die organische Phase, hydriert. Das dabei angefallene Alkoholgemisch wurde destillativ aufgearbeitet und das so isolierte Tridecanol-Gemisch hatte eine OH-Zahl von 279 mg KOH/g. ¹H-NMR-spektroskopisch wurde ein mittlerer Verzweigungsgrad von 2,7 gemessen.

40 b2) Hydroformylierung mit Rhodiumbiscarbonylacetylacetonaat/Polyethylenimin

50 mg Rhodiumbiscarbonylacetylacetonaat, 4,5 g eines Polyethylenimins der Molmasse M_w = 460000, bei dem 60% aller Stickstoffatome 45 mit Laurinsäure amidiert waren, 800 g des gemäß Abschnitt a) hergestellten Dodecengemisches und 196 g Toluol wurden in einem 2500 ml-Hubrührautoklaven unter CO/H₂ (1:1) auf 150°C erhitzt. Mittels

20

CO/H₂ wurde ein Druck von 280 bar eingestellt. Nach 7 Stunden wurde der Autoklav abgekühlt, entspannt und entleert. Gaschromatographisch wurde ein Umsatz des Olefins von 93% festgestellt. Das so erhaltene Oxoprodukt wurde in einem 2500 ml-Rohrreaktor in 5 Rieselfahrweise an einem Co/Mo-Festbettkatalysator bei 175°C und 280 bar H₂ unter Zusatz von 10 Gew.-% Wasser, bezogen auf die organische Phase, hydriert. Das dabei angefallene Alkoholgemisch wurde destillativ aufgearbeitet, das erhaltene Tridecanol-Gemisch hatte eine OH- Zahl von 279 mg KOH/g. ¹H-NMR-spektroskopisch wurde 10 ein mittlerer Verzweigungsgrad von 2,9 gemessen.

Beispiele 13-22: Trimerisierung in Gegenwart von "Chrom-Komplex 9" und Methylaluminoxan

15 a) Alternative Herstellung von "Chrom-Komplex 9"

15 ml (+/-)-2-Ethyl-hexylamin (92 mmol) wurden in 200 ml Toluol gelöst, und es wurden 2,75 g Paraformaldehyd (92 mmol) zugegeben. Nach einstündigem Rühren der Mischung wurde das Toluol/Wasser- 20 Azeotrop abdestilliert bis ein Siedepunkt von 110°C erreicht war. Dann wurde im Argonstrom bis unter den Siedepunkt abgekühlt, und es wurden 4,82 g wasserfreies CrCl₃ (31 mmol) zugegeben. Nach erneutem Abdestillieren von einigen ml Toluol und Abkühlen im Argonstrom werden 0,5 g Zink-Pulver zugegeben. Beim weiteren Abdestillieren des Toluols wurde aus der Suspension eine tief-violette Lösung. Toluol wurde noch 30 min abdestilliert und der Rückstand auf 25°C abgekühlt. Nachdem sich das Zink-Pulver abgesetzt hatte wurde die tief-violette Lösung an der Luft abgedeckt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der 25 violette, etwas ölige feste Rückstand wurde in Aceton gelöst und filtriert. Die so erhaltene tief-violette Lösung wurde mit Wasser versetzt bis die über dem violetten Niederschlag stehende Lösung nur noch schwach violett gefärbt war. Nach Filtration wurde der violette Rückstand bei zuletzt 50°C im Vakuum (ca. 1 Pa) 40 Stun- 30 den lang getrocknet. Es wurden 13,12 g (74 %) des violetten "Chrom-Komplexes 9" erhalten.

b) Durchführung der Trimerisierungen

40 Die Trimerisierungen wurden in einem mit Kontaktthermometer, Rührer, Heizpilz und Gaseinleitungrohr versehenen 1 l-Vierhalskolben durchgeführt, in den unter Argon zwischen 30 bis 50 µmol "Chrom-Komplex 9" in 250 ml Toluol bei 40°C vorgelegt wurden.

45 Methylalumoxan ("MAO") wurde in Form einer 1,6 M Lösung in Toluol verwendet.

21

Als Borverbindung diente Dimethylanilinium-tetrakis-(pentafluorophenyl)-borat ("DMAB"). Nach dessen Zugabe wurde die Reaktionsmischung auf 70°C erhitzt, anschließend auf 40°C abgekühlt und dann mit Triisobutylaluminium ("TIBAL") versetzt.

5

Durch die nach der Zugabe des MAO bzw. DMAB/TIBAL erhaltene hellgrau/gelbe Lösung wurden 20 bis 40 l/h Ethen bzw. 1-Buten geleitet bzw. es wurde die entsprechende Menge 1-Hexen zugetropft.

10 Während des Versuches über die Reaktionsdauer t wurde die Temperatur konstant bei der Temperatur T gehalten. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 15 ml konzentrierte Salzsäure in 50 ml Methanol beendet und die Reaktionsmischung noch 15 min nachgerührt. Danach wurden 250 ml Methanol zugeben und weitere 15 min gerührt. Nach
15 Abfiltrieren von eventuell gebildetem unlöslichem Polymer wurde das Produkt dreimal mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Ausbeute und Produktverteilung wurden gaschromatographisch aus der so erhaltenen Lösung bestimmt. Weitere Einsatzstoffdaten und die Ergebnisse der Versuche sind Tabelle 2 zu entnehmen.
20

25

30

35

40

45

Tabelle 2: Daten zu den Beispielen 13-22

Bsp.	Menge Chrom-Komplex 9 [mg]	Menge Chrom-Komplex 9 (μmol)	Atomver- hältnis Al:Cr	Atomver- hältnis B1:Cr	T [°C]	Monomer	DMP3) [μmol]	t [min]
13	16,6	33,6	300:1	-	40	C ₂ H ₄ +5 ml 1-Hexen	-	60
14	19,0	32,6	350:1	-	40	C ₂ H ₄ ⁴	-	60
15	30,2	51,9	50:	2,2:1	40	C ₂ H ₄ ⁴	-	60
16	25,5	43,8	350:1	-	40	C ₂ H ₄ ⁴	-	60
17	23,8	40,9	50:12)	2:1	40	500 ml 1-Hexen	123	90
18	20,4	35,1	50:1	2:1	40	500 ml 1-Hexen	60	-
19	21,2	36,4	300:1	-	40	500 ml 1-Hexen	-	60
20	26,6	45,7	350:1	-	40	1-Buten ⁴	-	60
21	22,2	38,1	50:1	10:1	40	1-Buten ⁴	-	60
22	18,4	31,6	300:1	-	20	1-Buten ⁴	-	60

Fortsetzung Tabelle 2: Daten zu den Beispielen 13-22.

Bsp.	Polymer	Produkte [g]				Aktivität des verwendeten Katalysators [kg / (mol Cr•h)]				Gesamt
		C ₆	C ₁₀	C ₁₄	C ₁₈	Polymer	C ₆	C ₁₀	C ₁₄	
13	-	13,0	16,5	3,08	-	-	387	488	91	-
14	0,52	6,9	10	2,3	-	16	213	307	71	-
15	0,9	4,9	7,78	2,5	-	17	94	149	48	-
16	0,56	5,96	12,5	2,99	-	12,8	136	286	68	-
17	-	-	-	-	3,47	-	-	-	-	308
18	-	-	-	-	1,02	-	-	-	-	502
19	-	-	-	-	2,7	-	-	-	-	84
20	-	-	2,08	-	-	-	-	-	-	84
21	-	-	2,58	-	-	-	-	-	-	29,1
22	-	-	1,19	-	-	-	-	-	-	29,1
							43,1	43,1	43,1	43,1
							67	67	67	67
							37,65	37,65	37,65	37,65

1 Aktivierung erfolgt durch Zugabe von DMAB und TIBAL

2 Es wurde Triethylaluminium statt TIBAL verwendet

3 2,5-Dimethylpyrrol

4 Gas wurde durchgeleitet

24

Beispiele 23 bis 26: Trimerisierung in Gegenwart von „Chrom-Komplex 10“ und Methylalumoxan

5 a) Alternative Herstellung von „Chrom-Komplex 10“

Die Herstellung erfolgte analog zur alternativen Herstellung von Chrom-Komplex 9 gemäß den Beispielen 13-22.

10 b) Durchführung der Trimerisierungen

Die Trimerisierungen der Beispiele 23-25 wurden analog zu den Beispielen 13-22 im Lösungsmittel Toluol durchgeführt.

15 Die Umsetzung gemäß Beispiel 26 erfolgte dagegen in einem 1000 ml-Autoklaven bei einem Druck von 40 bar, ebenfalls in Toluol.

Die weiteren Einsatzstoffdaten und die Ergebnisse der Versuche sind Tabelle 3 zu entnehmen.

20

25

30

35

40

45

25

Tabelle 3: Daten zu den Beispielen 23-26

Bsp.	Menge Chrom-Komplex 10 [mg]	Atomverhältnis Al:Cr (μmol)	Atomverhältnis B1:Cr	T [°C]	Monomer	DMP ³⁾ [μmol]	t [min]
23	19,5	29,3	300 : 1	-	40 C ₂ H ₄ ⁴⁾	-	60
24	28,3	42,5	50 : 15)	5,3 : 1	40 1-Buten ⁴⁾	127,5	60
25	12,1	18,2	500 : 1	-	50 Ethen	-	30
26	55	83	300 : 1	-	40 200 ml 1-Buten	-	60

Bsp.	Polymer	Produkte						Aktivität des verwendeten Katalysators [kg / (mol Cr*h)]			
		C ₆ [g]	C ₁₀	C ₁₄	C ₁₈	Polymer	C ₆	C ₁₀	C ₁₄	C ₁₈	Gesamt
23	0,43	9,02	10,9	2,06	0,16	14,7	308	372	70	5,5	770
24	-		C ₁₂ : 2,31			-			C ₁₂ : 54,3		54,3
25	0,07	6,63	1,96	-	-	3,8	730	215	0	0	945
26	-	C ₁₀ : 0,24, C ₁₂ : 2,09			-		C ₁₀ : 2,9, C ₁₂ : 25,2			28,1	

1 Aktivierung erfolgt durch Zugabe von DMAB und TIBAL

2 Es wurde Triethylaluminium statt TIBAL verwendet

3 2,5-Dimethylpyrrol

4 Gas wurde durchgeleitet

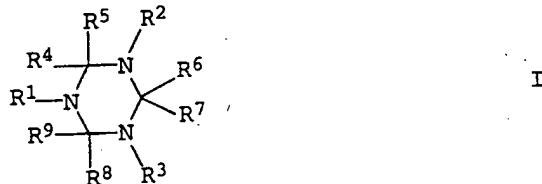
5 Verwendung von Triethylaluminium

Patentansprüche

1. Oligomerisierungskatalysator für Olefine, erhältlich aus

5 a) einer Chromverbindung CrX_3 und der mindestens äquimolaren Menge, bezogen auf die Chromverbindung CrX_3 , eines Liganden L oder einem fertigen Chromkomplex CrX_3L , in denen die Gruppen X unabhängig voneinander für abstrahierbare Gegenionen stehen und L für ein 1,3,5-Triazacyclohexan

10 der Formel I steht



20 in welcher die Gruppen R¹ bis R⁹ unabhängig voneinander folgende Bedeutungen haben: Wasserstoff oder Si-organische oder gegebenenfalls substituierte C-organische Gruppen mit 1 bis 30 C-Atomen, wobei zwei geminale oder vicinale Reste R¹ bis R⁹ auch zu einem fünf- oder sechsgliedrigen Ring verbunden sein können und

25

b) mindestens einem aktivierenden Zusatzstoff.

2. Oligomerisierungskatalysator nach Anspruch 1, erhältlich unter Verwendung eines aktivierenden Zusatzstoffs aus einem gegebenenfalls substituierten fünfgliedrigen aromatischen N-Heterocyclus und mindestens einem Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können.

3. Oligomerisierungskatalysator nach Anspruch 1, erhältlich unter Verwendung mindestens eines aktivierenden Zusatzstoffs.

4. Oligomerisierungskatalysator nach Anspruch 1, erhältlich unter Verwendung von mindestens einer Borverbindung und mindestens ein Aluminiumalkyl, dessen Alkylgruppen teilweise durch Halogen und/oder Alkoxy ersetzt sein können, als aktivierendem Zusatzstoff.

45 5. Oligomerisierungskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 4, da durch gekennzeichnet, dass in dem 1,3,5-Triazacyclohexan I die Gruppen R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für gegebene

27

nenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₆- bis C₁₅-Aryl oder C₆- bis C₈-Arylalkyl stehen.

6. Oligomerisierungskatalysator nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in dem 1,3,5-Triazacyclohexan I die Gruppen R¹, R² und R³ unabhängig voneinander für gegebenenfalls substituiertes C₁- bis C₁₂-Alkyl oder C₆- bis C₈-Arylalkyl stehen.

10 7. Oligomerisierungskatalysator nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass in dem 1,3,5-Triazacyclohexan I die Gruppen R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸ und R⁹ unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Methyl stehen.

15 8. Verfahren zur Herstellung von Oligomeren mit bis zu 30 Kohlenstoffatomen durch Umsetzung eines Olefins oder eines Gemisches von Olefinen bei Temperaturen von 0 bis 150°C und Drücken von 1 bis 200 bar in Gegenwart eines Oligomerisierungskatalysators gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7.

20 9. Oligomere, erhältlich nach dem Verfahren gemäß Anspruch 8.

10. Oxoalkohole, erhältlich durch an sich bekannte Hydroformulierung der Oligomeren gemäß Anspruch 9.

25 11. [(1,3,5-Tris-(2-n-propylheptyl)-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃]

12. [(1,3,5-A₃-1,3,5-triazacyclohexan)CrCl₃] in der A für ein in 2-Position alkylsubstituiertes Alkyl steht.

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No PCT/EP 00/02660

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C07F11/00 C07C29/16 C07C2/32 B01J31/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F C07F C10G C07C B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 18, 2 November 1998 (1998-11-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 231170, TANI, KAZUHIDE ET AL: "Preparation of alpha.-olefin polymers by the use of vanadium or chromium complex catalysts" XP002139748 abstract & JP 10 231317 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD., JAPAN) 2 September 1998 (1998-09-02)</p>	1-12
A	<p>EP 0 537 609 A (ETHYL CORP) 21 April 1993 (1993-04-21) cited in the application examples 1-15; table 1</p>	1-12 -/-

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

4 September 2000

11/09/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3018

Authorized officer

Parry, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 00/02660

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	WO 00 34211 A (BP CHEMICALS LIMITED, UK) 15 June 2000 (2000-06-15) page 3, line 1 -page 7, line 6; claim 1	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 00/02660

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 10231317 A	02-09-1998	NONE	
EP 0537609 A	21-04-1993	CA 2079399 A DE 69212761 D DE 69212761 T JP 5221882 A US 5968866 A US 5550305 A US 5811618 A US 5744677 A	17-04-1993 19-09-1996 02-01-1997 31-08-1993 19-10-1999 27-08-1996 22-09-1998 28-04-1998
WO 0034211 11 A		NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02660

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 7 C07F11/00 C07C29/16 C07C2/32 B01J31/18

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprässtoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
 IPK 7 C08F C07F C10G C07C B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprässtoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der Internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

CHEM ABS Data, EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 129, no. 18, 2. November 1998 (1998-11-02) Columbus, Ohio, US; abstract no. 231170, TANI, KAZUHIDE ET AL: "Preparation of alpha.-olefin polymers by the use of vanadium or chromium complex catalysts" XP002139748 Zusammenfassung & JP 10 231317 A (MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LTD., JAPAN) 2. September 1998 (1998-09-02)	1-12
A	EP 0 537 609 A (ETHYL CORP) 21. April 1993 (1993-04-21) in der Anmeldung erwähnt Beispiele 1-15; Tabelle 1	1-12 -/-

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besondere bedeutsam anzusehen ist
- *E* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der Internationalen Recherche

Absendedatum des Internationalen Recherchenberichts

4. September 2000

11/09/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
 Europese Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Parry, J

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/02660

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	WO 00 34211 A (BP CHEMICALS LIMITED, UK) 15. Juni 2000 (2000-06-15) Seite 3, Zeile 1 -Seite 7, Zeile 6; Anspruch 1	1-12

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int. nationale Aktenzeichen

PCT/EP 00/02660

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 10231317 A	02-09-1998	KEINE	
EP 0537609 A	21-04-1993	CA 2079399 A DE 69212761 D DE 69212761 T JP 5221882 A US 5968866 A US 5550305 A US 5811618 A US 5744677 A	17-04-1993 19-09-1996 02-01-1997 31-08-1993 19-10-1999 27-08-1996 22-09-1998 28-04-1998
WO 0034211 11 A		KEINE	